

01 MAR 2005

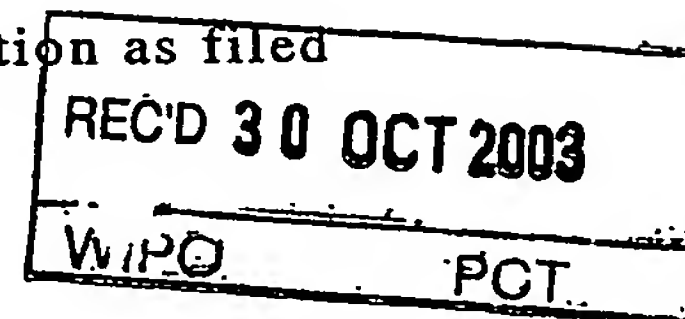
PCT/JP03/11747

12.09.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.



出願年月日
Date of Application: 2003年 8月11日

出願番号
Application Number: 特願2003-291014
[ST. 10/C]: [JP 2003-291014]

出願人
Applicant(s): 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

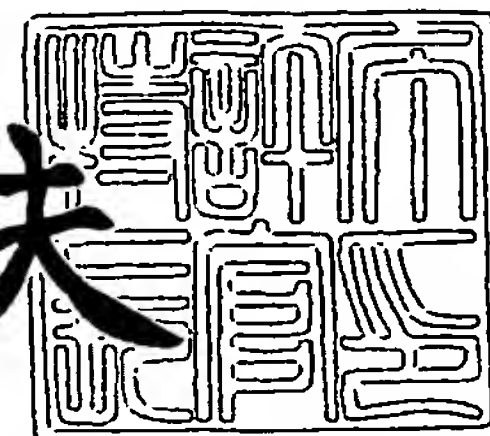
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3085978

【書類名】 特許願
【整理番号】 P1797PR1
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08L 83/14
A61K 7/00

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社内
【フリガナ】 モリタ ヨシツグ
【氏名】 森田 好次

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社内
【フリガナ】 コバヤシ カズオ
【氏名】 小林 和男

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社内
【フリガナ】 ミズタニ ヤスエ
【氏名】 水谷 康枝

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社内
【フリガナ】 オザキ マサル
【氏名】 尾崎 勝

【特許出願人】
【識別番号】 000110077
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号
【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社
【代表者】 齊藤 圭史郎

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2002-268949
【出願日】 平成14年 9月13日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 057222
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

(A) 主鎖がジオルガノシロキサン単位とアルキレン単位から構成される直鎖状の有機ケイ素重合体と、

(B) 室温で液状のオイル [但し、(A) 成分を除く。]

からなる混合物が、水中に乳化してなることを特徴とする水系エマルジョン [上記混合物中、(A) 成分と (B) 成分の重量比は、(A) : (B) = 1 : 0.001 ~ 1 : 50 である。]。

【請求項 2】

(B) 成分がヒドロシリル化反応性基を含有しないことを特徴とする、請求項 1 記載の水系エマルジョン。

【請求項 3】

混合物の 25℃における粘度が 100 万 mPa・s 以下であることを特徴とする、請求項 1 記載の水系エマルジョン。

【請求項 4】

(A) 成分の数平均分子量が 10 万以上であることを特徴とする、請求項 1 記載の水系エマルジョン。

【請求項 5】

(B) 成分が、25℃における粘度が 10 万 mPa・s 以下のポリオルガノシロキサンオイルまたはイソパラフィン系オイルであることを特徴とする、請求項 1 記載の水系エマルジョン。

【請求項 6】

(a) 分子鎖両末端のみにケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンと、(b) 分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンまたはジオレフィンと、(c) ヒドロシリル化反応性基を含有しない室温で液状のオイルとの混合物が水中に乳化した状態で、(a) 成分と (b) 成分を (d) ヒドロシリル化反应用触媒により付加重合させることを特徴とする、請求項 2 に記載の水系エマルジョンの製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の水系エマルジョンを配合してなることを特徴とする化粧料。

【請求項 8】

皮膚用化粧料である請求項 7 に記載の化粧料。

【請求項 9】

毛髪用化粧料である請求項 7 に記載の化粧料。

【書類名】明細書

【発明の名称】水系エマルジョン、その製造方法および化粧料

【技術分野】

【0001】

本発明は、主鎖がジオルガノシロキサン単位とアルキレン単位から構成される直鎖状の有機ケイ素重合体とオイルの混合物の水系エマルジョンとその製造方法、および該エマルジョンを配合してなる化粧料に関する。詳しくは、分散性および付着性に優れた有機ケイ素重合体の水系エマルジョンとその製造方法、および、皮膚や毛髪に滑らかさやしっとり感などの優れた特性を付与し得る化粧料に関する。

【背景技術】

【0002】

主鎖がジオルガノシロキサン単位とアルキレン単位から構成される有機ケイ素重合体は、主鎖がジオルガノシロキサン単位のみからなるジオルガノポリシロキサンに比べて耐酸性や耐アルカリ性に優れることから、耐アルカリ性消泡剤として有用であることが知られている(特許文献1参照)。さらに、ジオルガノポリシロキサンと同様に優れた離型性や撥水性を示すことから、様々な分野での利用が検討されており、たとえば化粧品用途や塗料用途への適用が検討されている。

【0003】

このような有機ケイ素重合体を製造する方法としては、分子鎖両末端のみにケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンと分子鎖両末端のみにビニル基を有するジオレフィンとをヒドロシリル化反応用触媒により付加重合させる方法(特許文献2参照)、分子鎖両末端のみにケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンと分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンとをヒドロシリル化反応用触媒により付加重合させる方法(特許文献3参照)が知られている。また、本発明者らは、有機ケイ素重合体エマルジョンの製造方法として既に、分子鎖両末端のみにケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンと分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンを乳化状態で付加重合させる方法を提案している(特許文献4参照)。

【0004】

しかしながら、これらの方法で得られる高分子量の有機ケイ素重合体エマルジョンは潤滑性に優れるものの、分散性や配合安定性が不十分であり、また、各種基材に付着し難くいという欠点があった。このため、その特性を十分に発揮することができず、例えば、高分子量の有機ケイ素重合体を化粧料に配合しても、潤滑性やしっとり感などの効果が発現しにくいという欠点があった。

【0005】

【特許文献1】特開平7-60008号公報；対応欧州特許出願公開第640658号明細書

【特許文献2】特開平1-217040号公報

【特許文献3】特開平7-82379号公報

【特許文献4】特開平11-246769号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは上記の課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明の目的は、潤滑性に優れ、かつ、分散性や付着性が良好である有機ケイ素重合体とオイルの混合物の水系エマルジョンとその製造方法、および、皮膚や毛髪に滑らかさやしっとり感などの優れた特性を付与し得る化粧料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、(A)主鎖がジオルガノシロキサン単位とアルキレン単位から構成される直

鎖状の有機ケイ素重合体と、

(B) 室温で液状のオイル [但し、(A) 成分を除く。]

からなる混合物が、水中に乳化してなることを特徴とする水系エマルジョン [上記混合物中、(A) 成分と (B) 成分の重量比は、(A) : (B) = 1 : 0.001 ~ 1 : 50 である。]、および、

(a) 分子鎖両末端のみにケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンと、(b) 分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンまたはジオレフィンと、(c) ヒドロシリル化反応性基を含有しない室温で液状のオイルとの混合物が水中に乳化した状態で、(a) 成分と (b) 成分を (d) ヒドロシリル化反応用触媒により付加重合させることを特徴とする、(A) 主鎖がジオルガノシロキサン単位とアルキレン単位から構成される直鎖状の有機ケイ素重合体と、(B) ヒドロシリル化反応性基を含有しない室温で液状のオイル [但し、(A) 成分を除く。] からなる混合物の水系エマルジョンの製造方法に関する。

さらに本発明は、このような水系エマルジョンを配合してなることを特徴とする化粧料に関する。

【発明の効果】

【0008】

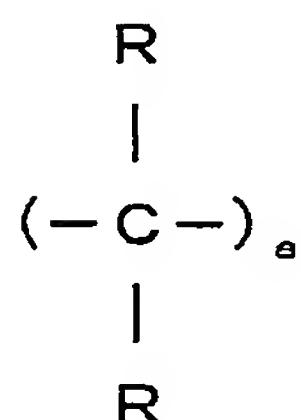
本発明の水系エマルジョンは上記 (A) 成分と (B) 成分の混合物の水系エマルジョンであり、分散性や付着性に優れ、良好な潤滑性を発現するという特徴を有する。また、本発明の製造方法は、高分子量の有機ケイ素重合体とオイルの混合物が微細に分散した粒子径の小さい水系エマルジョンを効率よく製造できるという特徴を有する。また、本発明の化粧料は、皮膚や毛髪に滑らかさやしっとり感などの優れた特性を付与するという特徴を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

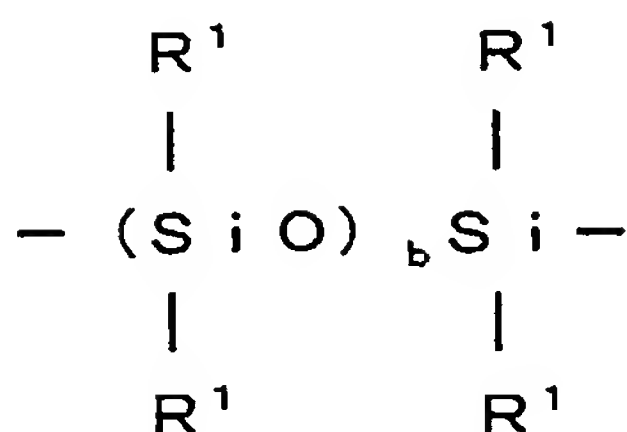
(A) 成分の有機ケイ素重合体は主鎖がジオルガノシロキサン単位とアルキレン単位から構成されるものであり、通常、各アルキレン単位の両末端は隣接するジオルガノシロキサン単位のケイ素原子と結合している。この有機ケイ素重合体は、分子内に架橋構造を有しない、直鎖状もしくは一部分岐を有する直鎖状の高分子量体であることが好ましく、通常、トルエンなどの有機溶剤に可溶である。具体的には、式：

【化1】



で示されるアルキレン単位と、式：

【化2】



で示されるジオルガノシロキサン単位とが交互に配列した重合体が挙げられる。上式中、Rは水素原子または1価有機基であり、1価有機基としては1価炭化水素基が代表的である。1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基；フェニル、ベンジル基などのアリール基が例示される。好ましくは水素原子である。R¹は1価有機基であり、アルケニル基以外の1価炭化水素基が代表的である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基のような非置換の1価炭化水素基や、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基のようなハロゲン原子置換の1価炭化水素基が例示される。これらの中でも、メチル基やフェニル基が好ましい。aは2以上の整数であり、bは1以上の整数であり、これらは同じでも異なってもよい。好ましくは、aは2～10であり、bは10以上であり、さらに好ましくは、aは2～6であり、bは100以上である。なお、本成分の有機ケイ素重合体の主鎖は、実質的に、上記アルキレン単位とジオルガノシロキサン単位で構成されるが、一部にアリーレン単位が含まれていてもよい。(A)成分の数平均分子量は特に限定されないが、5000以上が好ましく、10万以上がより好ましく、20万以上がさらに好ましく、30万以上が特に好ましい。25℃における粘度は10万mPa・s以上であることが好ましく、100万mPa・s以上がより好ましく、1億mPa・s以上がさらに好ましい。この有機ケイ素重合体の分子鎖末端には、原料に由来するケイ素原子結合水素原子やアルケニル基が存在する。両方の末端基は同一でも相異していてもよい。後記する(a)成分を(b)成分より過剰に使用して付加重合したときは、分子鎖末端には主としてケイ素原子結合水素原子が存在し、(a)成分と(b)成分を等量モル使用したときはケイ素原子結合水素原子とアルケニル基の両方が存在し、(b)成分を(a)成分より過剰に使用したときは主としてアルケニル基が存在する。末端のシロキサン単位として具体的には、ジメチルビニルシロキシ基、ジメチルアリルシロキシ基、ジメチルヘキセニルシロキシ基等のジアルキルアルケニルシロキシ基；ジメチルヒドロジェンシロキシ基が挙げられる。尚、ジメチルヒドロジェンシロキシ基が加水分解することにより、ジメチルヒドロキシシロキシ基が生成する場合がある。さらに本成分の合成時に末端封鎖剤として、分子鎖片末端にケイ素原子結合水素原子もしくはケイ素原子結合アルケニル基を有し、もう一方の末端にトリアルキルシロキシ基を有するジオルガノポリシロキサンを用いた場合には、末端のシロキサン単位がトリアルキルシロキシ基となる。

【0010】

(B)成分は(A)成分の分散性や付着性を向上させる成分であり、非架橋性のシリコンオイルや有機系オイルが挙げられる。尚、(A)成分がヒドロシリル化反応により合成される場合には、アルケニル基やSiH基のようなヒドロシリル化反応に影響する官能基を含有しないことが好ましい。シリコンオイルとしては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状等の分子構造を有するポリオルガノシロキサンオイルが好ましく、中でも、直鎖状または環状のポリオルガノシロキサンオイルが好ましい。具体的には、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端

トリメチルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体、環状ジメチルシロキサン、環状メチルフェニルシロキサン、グリシドキシプロピル基含有ポリオルガノシロキサンが挙げられる。また、有機オイルとしては、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、メチルペンタン、ジメチルブタン、メチルヘキサン、エチルペンタン、ジメチルペンタン、トリメチルブタン、メチルヘブタン、ジメチルヘキサン、トリメチルペンタン、メチルオクタン、メチルノナン等のイソパラフィン；*n*-ブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘブタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ペンタデカン、*n*-オクタデカン等の*n*-パラフィン；ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸2-オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸ブチル、オレイン酸デシル、オレイン酸2-オクチルドデシル、乳酸ミリスチル、乳酸セチル、酢酸ラノリン、ステアリルアルコール、セトステアリルアルコール、オレイルアルコール、アボガド油、アルモンド油、オリーブ油、カカオ油、ホホバ油、ゴマ油、サフラワー油、大豆油、ツバキ油、スクワラン、パーシック油、ヒマシ油、ミンク油、綿実油、ヤシ油、卵黄油、牛脂、豚脂、ポリプロピレングリコールモノオレート、ネオペンチルグリコール-2-エチルヘキサノエート等のグリコールエステル油；イソステアリン酸トリグリセライド、椰子油脂肪酸トリグリセライド等の多価アルコールエステル油；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル等のポリオキシアルキレンエーテル油が挙げられる。これらの中でも、ポリジメチルシロキサン等のポリオルガノシロキサンオイルやイソパラフィン系オイルが好ましい。本成分の25℃における粘度は、10万mPa・s以下であることが好ましく、5万mPa・s以下がより好ましく、3万mPa・s以下がさらに好ましい。

【0011】

(A)成分と(B)成分の重量比は、(A) : (B) = 1 : 0.001 ~ 1 : 50であり、1 : 0.05 ~ 1 : 10が好ましく、1 : 0.5 ~ 1 : 8がより好ましい。尚、(A)成分の数平均分子量が10万以上である場合には、(A) : (B) = 1 : 2 ~ 1 : 50であることが好ましい。

【0012】

(A)成分と(B)成分の混合物は均一な混合物であり、(A)成分と(B)成分が分離せずに溶解している。特に(A)成分が高粘度である場合には、(A)成分が(B)成分に溶解して均一な混合物を形成する。室温における性状は液状またはガム状である。この混合物は溶剤可溶性であり、ここでいう溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；ヘキサン、ヘブタン等の脂肪族系溶剤の他、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤が挙げられる。この混合物の25℃における粘度は100万mPa・s以下であることが好ましく、30万mPa・s以下がより好ましく、10万mPa・s以下がさらに好ましい。

(A)成分と(B)成分の混合物は、本発明エマルジョンから、風乾、熱風乾燥、真空乾燥、加熱乾燥等の手段により水を除去することによって取り出すことができる。本発明エマルジョンの平均粒径は0.01 ~ 500 μmの範囲であることが好ましく、0.1 ~ 50 μmの範囲がより好ましい。

【0013】

水の使用量は限定されないが、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して10 ~ 2000重量部の範囲内であることが好ましく、20 ~ 1000重量部の範囲内がより好ましい。

【0014】

本発明の水系エマルジョンには、安定性を向上させるために界面活性剤を用いることが好ましい。具体的には、ヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、ミリスチルベンゼンスルホン酸やそのナトリウム塩等のアニオン系界面活性剤；オクチルト

リメチルアンモニウムヒドロキシド, ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド, ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド, オクチルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド, デシルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド, ジオクタデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド, 牛脂トリメチルアンモニウムヒドロキシド, ヤシ油トリメチルアンモニウムヒドロキシド等のカチオン系界面活性剤; ポリオキシアルキレンアルキルエーテル, ポリオキシアルキレンアルキルフェノール, ポリオキシアルキレンアルキルエステル, ポリオキシアルキレンソルビタンエステル, ポリエチレングライコール, ポリプロピレングライコール, ジエチレングライコールトリメチルノナノールのエチレンオキサイド付加物やポリエステル系のノニオン系界面活性剤; これらの界面活性剤の二種以上の混合物が例示される。その添加量は限定されないが、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して0.01~50重量部の範囲内であることが好ましく、0.1~20重量部の範囲内がより好ましい。

【0015】

このような本発明の水系エマルジョンは、(a)分子鎖両末端のみにケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンと、(b)分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンまたはジオレフィンと、(c)ヒドロシリル化反応性基を含有しない室温で液状のオイルとの混合物が水中に乳化した状態で、(a)成分と(b)成分を(d)ヒドロシリル化反応用触媒により付加重合させる方法によって調製することができる。

【0016】

(a)成分において、ケイ素原子に結合する水素原子以外の基としては、メチル基, エチル基, プロピル基, ブチル基, ペンチル基, ヘキシル基, ヘプチル基, オクチル基, ノニル基, デシル基等のアルキル基; シクロペンチル基, シクロヘキシル基等のシクロアルキル基; フェニル基, トリル基, キシリル基等のアリール基; ベンジル基, フェネチル基等のアラルキル基; 3-クロロプロピル基, 3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示される。これらの中でも、メチル基やフェニル基が好ましい。このジオルガノポリシロキサンの分子構造は実質的に直鎖状であるが、分子鎖の一部が分岐していてもよい。25℃における粘度は限定されないが、水中に乳化させるには、10万mPa・s以下であることが好ましく、1,000mPa・s以下がより好ましい。このような(a)成分としては、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、このジメチルポリシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等に置換したジオルガノポリシロキサンが例示される。

【0017】

(b)成分としては、分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンかジオレフィンのどちらか一方を使用してもよく、両方を使用してもよい。

【0018】

分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンにおいて、アルケニル基としては、ビニル基, アリル基, プテニル基, ペンテニル基, ヘキセニル基, ヘプテニル基, オクテニル基, ノネニル基, デセニル基が例示される。これらの中でも、ビニル基やアリル基が好ましい。また、ケイ素原子に結合するアルケニル基以外の基としては、メチル基, エチル基, プロピル基, ブチル基, ペンチル基, ヘキシル基, ヘプチル基, オクチル基, ノニル基, デシル基等のアルキル基; シクロペンチル基, シクロヘキシル基等のシクロアルキル基; フェニル基, トリル基, キシリル基等のアリール基; ベンジル基, フェネチル基等のアラルキル基; 3-クロロプロピル基, 3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示される。これらの中でも、メチル基やフェニル基が好ましい。このジオルガノポリシロキサンの分子構造は実質的に直鎖状であるが、分子鎖の一部が分岐していてもよい。25℃における粘度は限定されないが、水中に乳化させるには、10万mPa・s以下であることが好ましく、1万mPa・s以

下がより好ましい。このような (b) 成分としては、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、このジメチルポリシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等に置換したジオルガノポリシロキサン、これらのジオルガノポリシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等に置換したジオルガノポリシロキサンが例示される。

【0019】

ジオレフィン分子鎖両末端にビニル基を有するものが好ましく、1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンが例示される。さらにジビニルベンゼンを併用してもよい。

【0020】

(b) 成分の配合量は、(a) 成分 100 重量部に対して、0.1~2000 重量部が好ましく、0.2~800 重量部がより好ましい。

【0021】

(c) 成分としては、前記した (B) 成分の内のヒドロシリル化反応性基を含有しないものが挙げられる。(c) 成分の配合量は、(a) 成分と (b) 成分の合計 100 重量部に対して 0.1~5000 重量部の範囲が好ましく、より好ましくは、5~1000 重量部である。

【0022】

(a) 成分と (b) 成分と (c) 成分の混合物を水中に乳化するには、これらの成分を均一に混合した後、ホモミキサー、パドルミキサー、ヘンシェルミキサー、ホモディスパー、コロイドミキサー、プロペラ攪拌機、ホモディスパー、ホモジナイザー、インライン式連続乳化機、超音波乳化機、真空式練合機等の公知の攪拌・混合装置により水中に分散すればよい。このとき、前記した界面活性剤を使用することが好ましい。中でも、付加重合反応に対する影響が少ないことから、ノニオン系界面活性剤が好ましい。

【0023】

(d) 成分は、(a) 成分と (b) 成分の付加重合反応を促進して (A) 成分を合成するための触媒であり、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が挙げられる。これらの中でも、付加重合を著しく促進することから白金系触媒が好ましく、具体的には、微粒子状白金、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金-アルケニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、白金-カルボニル錯体が例示され、白金-アルケニルシロキサン錯体が特に好ましい。このアルケニルシロキサンとしては、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基やフェニル基等に置換したアルケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基やヘキセニル基等に置換したアルケニルシロキサンが例示される。これらの中でも、錯体としての安定性が良好であることから、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。また、この白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性を向上させるために、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジアリル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,3-ジメチル-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン等のアルケニルシロキサンやジメチルシロキサンオリゴマー等のオルガノシロキサンオリゴマーを添加して液状触媒とすることが好ましい。これらの中でもアルケニルシロキサンが好ましい。(d) 成分としては、このような白金-アルケニルシロキサン錯体を主成分とする液状触媒を水中に乳化したエマルジョンを用いることが好ましい。このエマルジョンにおいて、液体粒子状に分散している液状触媒の体積平均粒径、即ち、体積粒径分布における平均粒径は、1 μm 以下であることが好ましく、0.8 μm 以下がより好ましく、0.5 μm 以下がさらに好ましい。また、この液体触媒の体積粒径分布において、粒径が 1 μm 以下である触媒の比率は 40 重量%以上であることが好ましい。このような白金-アルケニルシロキサン

錯体を主成分とする液状触媒を水中に乳化したエマルジョンを調製する方法としては、白金-アルケニルシロキサン錯体を主成分とする液状触媒を公知の攪拌・混合装置により水中に分散させる方法が例示される。このとき、エマルジョンの安定性を向上させるために前記した界面活性剤を用いることが好ましい。また、この白金-アルケニルシロキサン錯体を主成分とする液状触媒を界面活性剤に分散させたものを予め調製し、これを上記(a)成分～(c)成分の混合物のエマルジョンに添加して、水中に分散させる方法も例示される。使用される界面活性剤としては前記と同様のものが挙げられるが、ヒドロシリル化反応に対する影響が少ないことから、ノニオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤の添加量は、この白金-アルケニルシロキサン錯体を主成分とする液状触媒100重量部に対して0.01～1000重量部の範囲内であることが好ましい。(d)成分の添加量は限定されないが、付加重合反応を効率よく促進するためには、上記(a)成分と(b)成分の合計重量に対して、白金金属重量が0.1～1,000ppmとなる量が好ましく、0.1～500ppmとなる量がより好ましく、1～50ppmとなる量がさらに好ましい。

【0024】

本発明の方法では、(a)成分と(b)成分と(c)成分の混合物のエマルジョンに(d)成分を添加してこれらを均一に混合した後、そのまま静置しておいてもよく、また、付加重合反応を促進するために加熱してもよい。加熱温度は100℃以下が好ましく、70℃以下がより好ましい。また、付加重合時に、分子鎖片末端のみにケイ素原子結合水素原子もしくはケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンを添加して、得られる有機ケイ素重合体の分子量を調節したり、ケイ素原子結合水素原子もしくはケイ素原子結合アルケニル基を分子鎖側鎖に1個有するオルガノポリシロキサンを添加して、得られる有機ケイ素重合体の分子構造中に分岐を形成することができる。

【0025】

以上のような本発明の水系エマルジョンは、有機ケイ素重合体と液状オイルの均一混合物の安定なエマルジョンであり、水や他成分に対する分散性や配合安定性に優れるという特徴を有する。さらに本発明エマルジョンは、各種基材に対する付着性が良好なので、有機ケイ素重合体の特性が発現しやすいという利点を有する。このような本発明エマルジョンは、化粧料、塗料等の添加剤、各種コーティング剤、有機樹脂成形用離型剤、有機樹脂改質剤、潤滑剤等として有用である。本発明エマルジョンが適用される基材としては、毛髪、皮膚、爪、金属、有機樹脂、無機樹脂、ガラス、セラミックス、フィラー、建材、繊維、紙などが例示される。これらの中でも特に本発明の水系エマルジョンは、皮膚用化粧料や毛髪用化粧料に好適である。また、本発明の製造方法によれば、高粘度の有機ケイ素重合体とオイルの混合物が微細に分散した粒子径の小さいエマルジョンを効率よく調製できるという特徴を有する。

【0026】

次に、本発明の化粧料について説明する。

本発明の化粧料は上記した水系エマルジョンを配合しているので、皮膚や毛髪に対する付着性や分散性が良好であり、皮膚や毛髪に優れた潤いや滑らかさを付与するという特徴を有する。本発明の化粧料における水系エマルジョンの含有率は、0.1～80重量%の範囲であることが好ましく、0.5～50重量%の範囲がより好ましい。

【0027】

本発明の化粧料を皮膚用化粧料として使用する場合に配合される各種原料としては、前述のアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、pH調整剤、防腐剤、防カビ剤、防錆剤などの他に、アボガド油、アルモンド油、オリーブ油、カカオ脂、ゴマ油、小麦胚芽油、サフラワー油、シアバター、タートル油、椿油、パーシク油、ヒマシ油、ブドウ油、マカデミアナッツ油、ミンク油、卵黄油、モクロウ、ヤシ油、ローズヒップ油、硬化油等の油脂；オレンジラフィー油、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、鯨ロウ、ホホバ油、モンタンロウ、ミツロウ、ラノリン等のロウ類；流動パラフィン、ワセリン、パラフィン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、スクワラン等の炭化水素；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、ウンデシレン酸

、オキシステアリン酸、リノール酸、ラノリン酸、合成脂肪酸等の高級脂肪酸；エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、セトステアリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、ラノリンアルコール、水素添加ラノリンアルコール、ヘキシルデカノール、オクチルドデカノール、イソステアリルアルコール等のアルコール；コレステロール、ジヒドロコレステロール、フィトステロール等のステロール；リノール酸エチル、ミリスチン酸イソプロピル、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、オレイン酸オクチルドデシル、ジメチルオクタノ酸ヘキシルデシル、イソオクタノ酸セチル、パルミチン酸セチル、トリミリスチン酸グリセリン、トリ（カプリル・カプリン酸）グリセリン、ジオレイン酸プロピレングリコール、トリイソステアリン酸グリセリン、トリイソオクタノ酸グリセリン、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、リンゴ酸ジイソステアリル等の脂肪酸エステル；グリセリン、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、d, l-ピロリドンカルボン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、ソルビトール、ヒアルロン酸ナトリウム等の保湿剤；カチオン界面活性剤；ベタイン型、アミノ酸型、イミダゾリン型、レシチン等の両性界面活性剤；酸化鉄等の有色顔料、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジリコニウム等の白色顔料、マイカ、タルク、セリサイト等の体質顔料等の顔料；ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、オクタメチルテトラシクロシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル等のシリコーンオイル；精製水；カラギーナン、アルギン酸、アラビアゴム、トラガント、ペクチン、デンプン、キサンタンガム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレングリコール等の増粘剤、シリコーン・アクリル共重合体、シリコーンレジンやアクリルポリマー等の皮膜形成剤、さらには、紫外線吸収剤、抗菌剤、抗炎症剤、制汗剤、香料、酸化防止剤、噴射剤が例示される。

尚、皮膚用化粧品として具体的には、ハンドクリーム、スキนครリーム、ファンデーション、アイシャドウ、洗顔料、ボディーシャンプーが挙げられる。

【0028】

また、本発明の化粧料を毛髪用化粧料として使用する場合には、前述のアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、pH調整剤や防腐剤、防カビ剤、防錆剤などの他に、皮膜形成剤、凍結防止剤、油分、乳化剤、湿潤剤、ふけ止め剤、酸化防止剤、キレート剤、紫外線吸収剤、香料、着色料といった各種原料を配合することによって、毛髪への付着性が良好であり、かつ、優れた潤いや滑らかさを付与し得る毛髪用化粧料を得ることができる。皮膜形成剤として具体的には、（メタ）アクリル系ラジカル重合性モノマーの重合体やシリコーン系化合物との共重合体、ポリ（N-アシルアルキレンイミン）、ポリ（N-メチルピロリドン）、フッ素基含有有機基やアミノ基で変性したシリコーンレジンや無官能性のシリコーンレジンが例示される。凍結防止剤は特に限定されないが、一般的には、エタノール、イソプロピルアルコール、1, 3-ブチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンが挙げられる。油分としては通常化粧料に用いられるものが使用でき、代表的な例として、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、ゲイろう、ビーズワックス、ジャパンワックス、ショ糖ワックス等のワックス類またはそれらの混合物、流動パラフィン、 α -オレフィンオリゴマー、スクワラン、スクワレン等の炭化水素油またはこれらの混合物、セタノール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、硬化ヒマシ脂誘導アルコール、ベヘニルアルコール、ラノリンアルコール等の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和の非置換もしくはヒドロキシ置換高級アルコールまたはこれらの混合物、パルミチン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、イソステアリン酸、ベヘニア酸、ヒマシ油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸等の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和の非置換もしくはヒドロキシ置換高級脂肪酸またはこれらの混合物、オリーブ油、ヤシ油、なたね油、パーム油、パーム核油、ヒマシ油、硬化ヒマシ油、落花生油、牛脂、水添牛脂、ホホバ

油、硬化ホホバ油、モノステアリン酸グリセリド、モノオレイン酸グリセリド、ジパルミチン酸グリセリド、トリミリスチン酸グリセリド、オレイルオレート、イソステアリルイソステアレート、パルミチルベヘネート、イソプロピルパルミテート、ステアリルアセテート、ジヒドロキシステアリン酸エステル等のエステル、直鎖状、分枝状または環状の低分子量シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、脂肪酸変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、リン酸(塩)基含有シリコンオイル、硫酸(塩)基含有シリコンオイル、フッ素変性アルキル基含有シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル等のシリコンオイル、高分子量シリコン、溶剤に可溶で、室温で液状や生ゴム状、または熱可塑性を有するシリコンレジンまたはこれらの混合物が挙げられる。これらのシリコンは乳液状であることが好ましく、乳化剤としては、例えば、グリセリンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリン酸エステルおよびポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートのような、従来一般的に使用されているものが挙げられる。湿潤剤としては、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール600、ピログルタミン酸ソーダ、グリセリンが挙げられる。ふけ止め剤としては、イオウ、硫化セレン、ジンクピリジウム-1-チオール-N-オキサイド、サリチル酸、2, 4, 4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテル、1-ヒドロキシ-2-ピリドン化合物が例示される。酸化防止剤としては、BHA、BHT、 γ -オリザノールが挙げられる。キレート剤としては、エチレンジアミン4酢酸、クエン酸、エタン-1-ヒドロキシ-1, 1-ジホスホニックアシッドおよびその塩が例示される。紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンに代表されるベンゾフェノン誘導体、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾールに代表されるベンゾトリアゾール誘導体、桂皮酸エステル等が例示される。さらには、グリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール等の多価アルコール、モノアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩が好ましく、具体的には、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ジベヘニルジメチルアンモニウム等の陽イオン性界面活性剤、あるいは、両性界面活性剤、スクワレン、ラノリン、パーフルオロポリエーテル、カチオン性ポリマー等の感触向上剤、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール等の保湿剤、メチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、ポリオキシエチレングリコールジステアレート、エタノール等の粘度調整剤、パール化剤、香料、色素、染料、噴射剤、ビタミン、養毛料、ホルモンなどの薬剤、トリクロサン、トリクロロカルバン等の殺菌剤、グリチルリチン酸カリウム、酢酸トコフェロール等の抗炎症剤、ジンクピリチオン、オクトピロックス等の抗フケ剤、メチルパラベン、ブチルパラベン等の防腐剤、噴霧剤、その他Encyclopedia of Shampoo Ingredients (Micelle press, 1985) に収載されている成分が挙げられる。

尚、毛髪用化粧品として具体的には、シャンプー、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント、セットローション、ブロースタイリング剤、ヘアスプレー、泡状スタイリング剤、ジェル状スタイリング剤、ヘアリキッド、ヘアトニック、ヘアクリーム、育毛剤、養毛剤、染毛剤が挙げられる。

【0029】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は25℃における値である。エマルジョンの平均粒径、水分散性、エマルジョン中の有機ケイ素重合体とオイルの混合物の粘度、有機ケイ素重合体の数平均分子量は次の方法に従って測定した。また、有機ケイ素重合体の分子構造を、 ^1H -核磁気共鳴スペクトル分析および赤外線分光分析により分析した。ヒドロシリル化反応用触媒には、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体の1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン溶液からなる液状触媒を水中に乳化したエマルジョン(白金金属濃度=0.0

4重量%)を使用した。この液状触媒の体積平均粒径は、レーザー散乱式サブミクロン粒子分析装置[コールターエレクトロニクス社製のC O U L T E R N 4型]によると $0.05\mu\text{m}$ であり、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の触媒の含有率(体積%)は95重量%であった。

○エマルジョンの平均粒径

レーザー回折式粒度分布測定器[堀場製作所製; LA-500]により測定したメジアン径(累積分布の50%に相当する粒径)から、エマルジョンの平均粒径(有機ケイ素重合体とオイルの混合物の平均粒径)を測定した。

○エマルジョンの水分散性

エマルジョンを、有機ケイ素重合体とオイルの混合物の濃度が0.2重量%となるように水で希釈して、24時間後の分散安定性(分離度合い)を観察した。オイル浮きしたものを×とし、わずかにオイル浮きが認められたものを△とし、オイル浮きが認められなかったものを○とした。

○有機ケイ素重合体とオイルの混合物の粘度および外観

エマルジョンを室温下にドラフト中で1週間風乾した後、重量減少により水分が除去されたことを確認して、有機ケイ素重合体とオイルの混合物を得た。この混合物の粘度を、単一円筒型回転粘度計[芝浦システム社製; ビスメトロンVG-DA型]を用いて測定した。またその外観を観察した。

○有機ケイ素重合体の数平均分子量

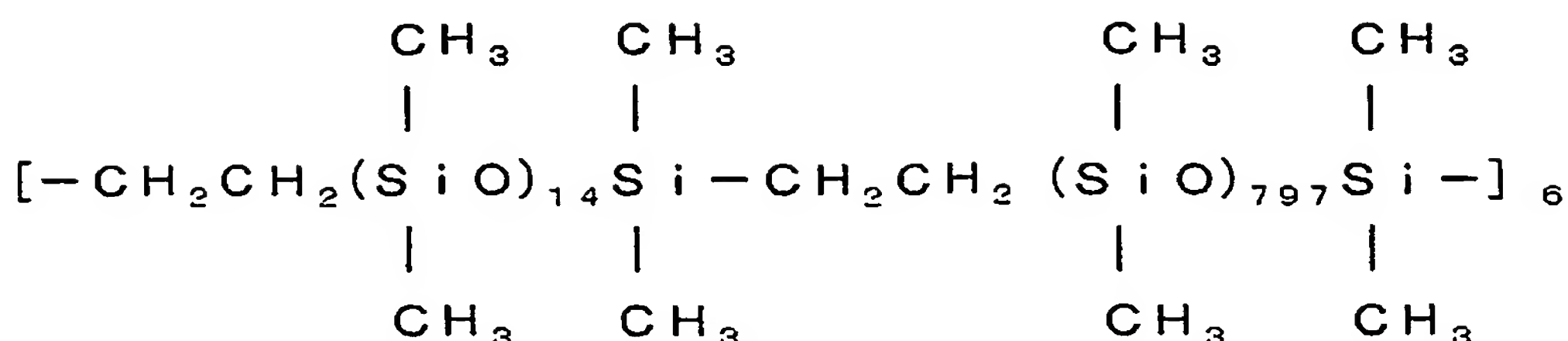
エマルジョンを室温下にドラフト中で1週間風乾した後、重量減少により水分が除去されたことを確認して、有機ケイ素重合体とオイルの混合物を得た。この混合物をトルエンに溶解して、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより、トップピークのポリスチレン換算の数平均分子量を測定した。

【実施例1】

【0030】

粘度 $55000\text{mPa}\cdot\text{s}$ の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.088重量%)19.6重量部、粘度 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.16重量%)0.4重量部、粘度 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン80重量部を均一に混合した。この混合物の粘度は、 $59\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。次いでこの混合物に、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=14.5)3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=8.0)4.7重量部と水10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水80重量部を配合して乳化し、エマルジョンを調製した。次いでこのエマルジョンに、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の液状触媒エマルジョン(白金金属濃度0.04重量%)を、上記エマルジョン中の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンと分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの合計重量に対して白金金属が重量単位で5ppmとなる量加えて均一に混合した。このエマルジョンを室温で1日間静置することにより付加重合させて、式:

【化3】



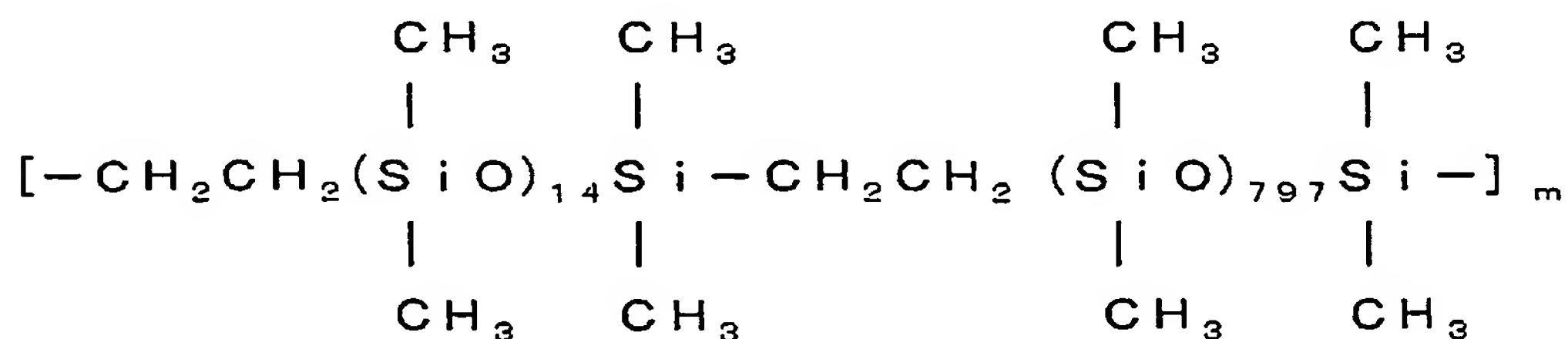
で示される有機ケイ素重合体と、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.088重量%)19.6重量部、粘度10mPa・sの分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.16重量%)0.4重量部、粘度100mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン80重量部を均一に混合した。この混合物の粘度は、407mPa・sであった。次いでこの混合物に、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=14.5)3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=8.0)4.7重量部と水10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水80重量部を配合して乳化し、エマルジョンを調製した。次いでこのエマルジョンに、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の液状触媒エマルジョン(白金金属濃度=0.04重量%)を、上記のエマルジョン中の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンと分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの合計重量に対して白金金属が重量単位で5ppmとなる量加えて均一に混合した。このエマルジョンを室温で1日間静置することにより付加重合させて、式:

【実施例2】

【0031】

粘度55000mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.088重量%)19.6重量部、粘度10mPa・sの分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.16重量%)0.4重量部、粘度100mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン80重量部を均一に混合した。この混合物の粘度は、407mPa・sであった。次いでこの混合物に、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=14.5)3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=8.0)4.7重量部と水10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水80重量部を配合して乳化し、エマルジョンを調製した。次いでこのエマルジョンに、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の液状触媒エマルジョン(白金金属濃度=0.04重量%)を、上記のエマルジョン中の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンと分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの合計重量に対して白金金属が重量単位で5ppmとなる量加えて均一に混合した。このエマルジョンを室温で1日間静置することにより付加重合させて、式:

【化4】



(mは6~7であった。)で示される有機ケイ素重合体と、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの混合物が水中に乳化分散してなるエマルジョンを調製した。このエマルジョンの平均粒径、水分散性、混合物の粘度と外観、有機ケイ素重合体の数平均分子量を測定した。その結果を表1に示した。

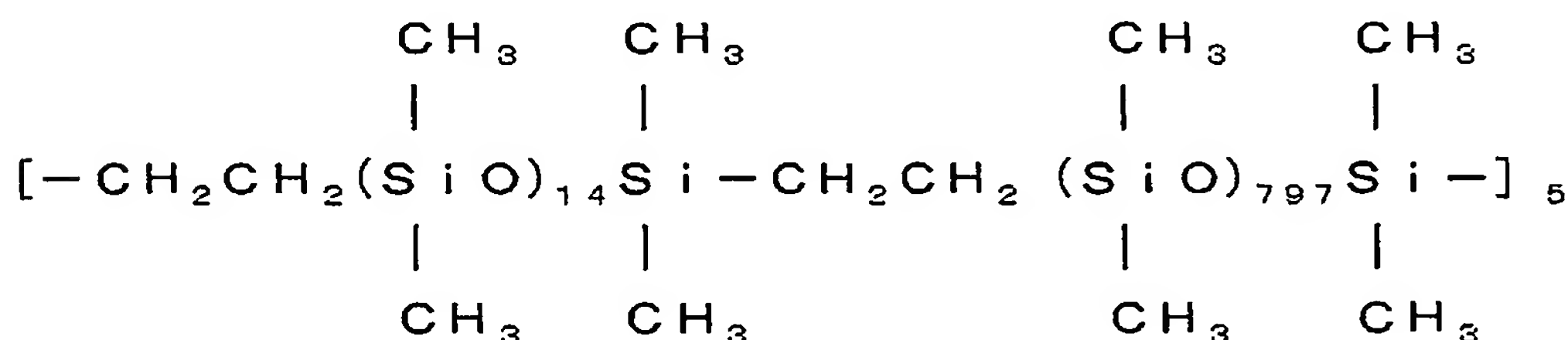
【実施例3】

【0032】

粘度55000mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリ

シロキサン(ビニル基の含有量=0.088重量%)19.6重量部、粘度10mPa・sの分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.16重量%)0.4重量部、イソパラフィンオイル(アイソゾール400K、日本石油化学社製、2.4mm²/s)80重量部を均一に混合した。次いでこれに、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=14.5)3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=8.0)4.7重量部と水10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水80重量部を配合して乳化し、エマルジョンを調製した。次いでこのエマルジョンに、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の液状触媒エマルジョン(白金金属濃度=0.04重量%)を、上記のエマルジョン中のジオルガノポリシロキサンの合計重量に対して白金金属が重量単位で5ppmとなる量加えて均一に混合した。このエマルジョンを室温で1日間静置することにより付加重合させて、式:

【化5】



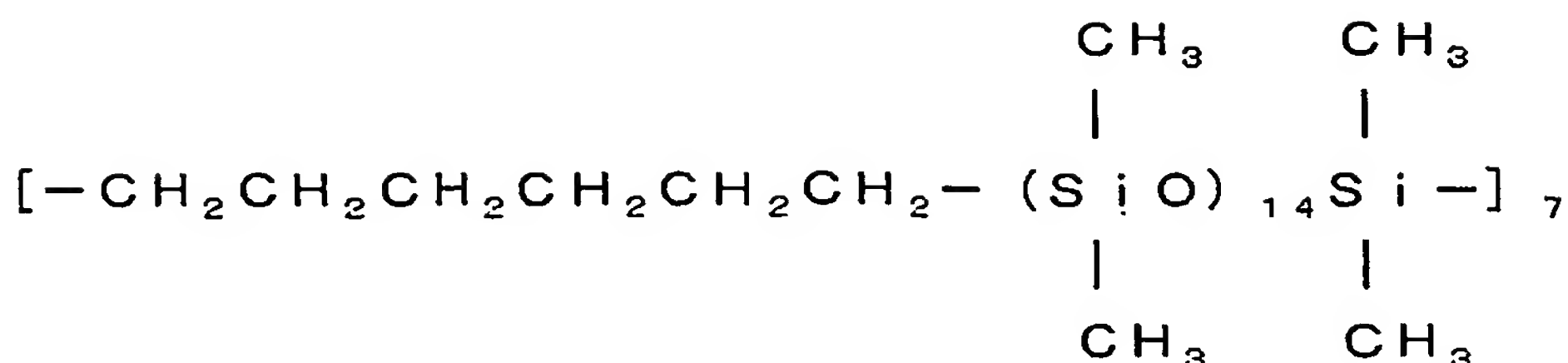
で示される有機ケイ素重合体と、イソパラフィンオイルの混合物が水中に乳化分散してなるエマルジョンを調製した。このエマルジョンの平均粒径、水分散性、混合物の粘度と外観、有機ケイ素重合体の数平均分子量を測定した。その結果を表1に示した。

【実施例4】

【0033】

1,5-ヘキサジエン1.24重量部、粘度10mPa・sの分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.16重量%)18.76重量部、粘度10mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン80重量部を均一に混合した。次いでこれに、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=14.5)3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=8.0)4.7重量部と水10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水80重量部を配合して乳化し、エマルジョンを調製した。次いでこのエマルジョンに、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の液状触媒エマルジョン(白金金属濃度=0.04重量%)を、上記のエマルジョン中の1,5-ヘキサジエンと分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの合計重量に対して白金金属が重量単位で5ppmとなる量加えて均一に混合した。このエマルジョンを室温で1日間静置することにより付加重合させて、式:

【化6】



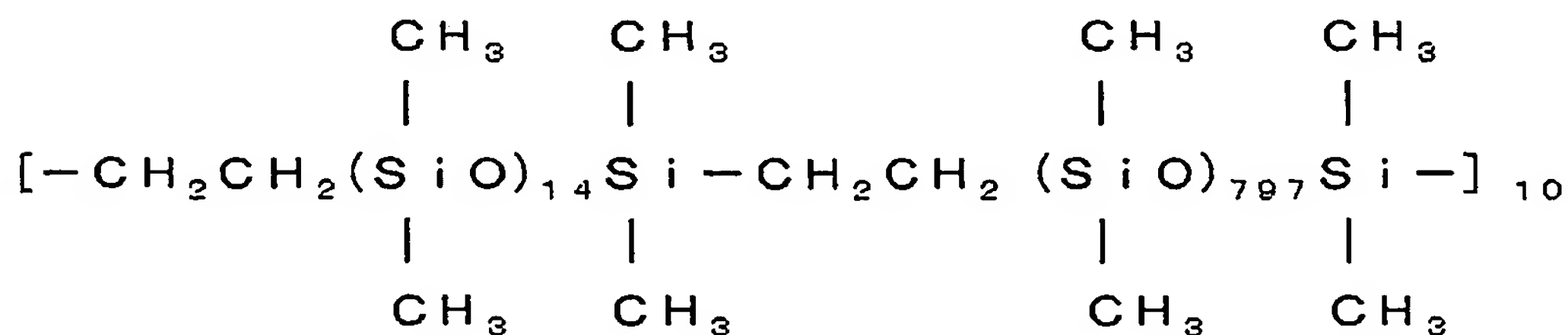
で示される有機ケイ素重合体と、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.16重量%)2重量部を混合した。次いでこれに、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=14.5)3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=8.0)4.7重量部と水10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水80重量部を配合して乳化し、エマルジョンを調製した。次いでこのエマルジョンに、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体の液状触媒エマルジョン(白金金属濃度=0.04重量%)を、上記のエマルジョン中のジオルガノポリシロキサンの合計重量に対して白金金属が重量単位で5ppmとなる量加えて均一に混合した。このエマルジョンを室温で1日間静置することにより付加重合させて、式:

【0034】

[比較例1]

粘度55000mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.088重量%)98重量部、10mPa・sの分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.16重量%)2重量部を混合した。次いでこれに、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=14.5)3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=8.0)4.7重量部と水10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水80重量部を配合して乳化し、エマルジョンを調製した。次いでこのエマルジョンに、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体の液状触媒エマルジョン(白金金属濃度=0.04重量%)を、上記のエマルジョン中のジオルガノポリシロキサンの合計重量に対して白金金属が重量単位で5ppmとなる量加えて均一に混合した。このエマルジョンを室温で1日間静置することにより付加重合させて、式:

【化7】



で示される有機ケイ素重合体の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョンの平均粒径、水分散性、有機ケイ素重合体の数平均分子量を測定して、その結果を表1に示した。尚、得られた有機ケイ素重合体の粘度は前記の回転粘度計では測定できなかった。粘弾性測定法により、ARES粘弾性測定装置(Reometric Scientific社製)を用いて、室温下、以下の条件による複素粘度を測定したところ、1.135億mPa・sであった。

○測定条件

25mm平行プレート、ギャップ1.0mm

歪み: 10%

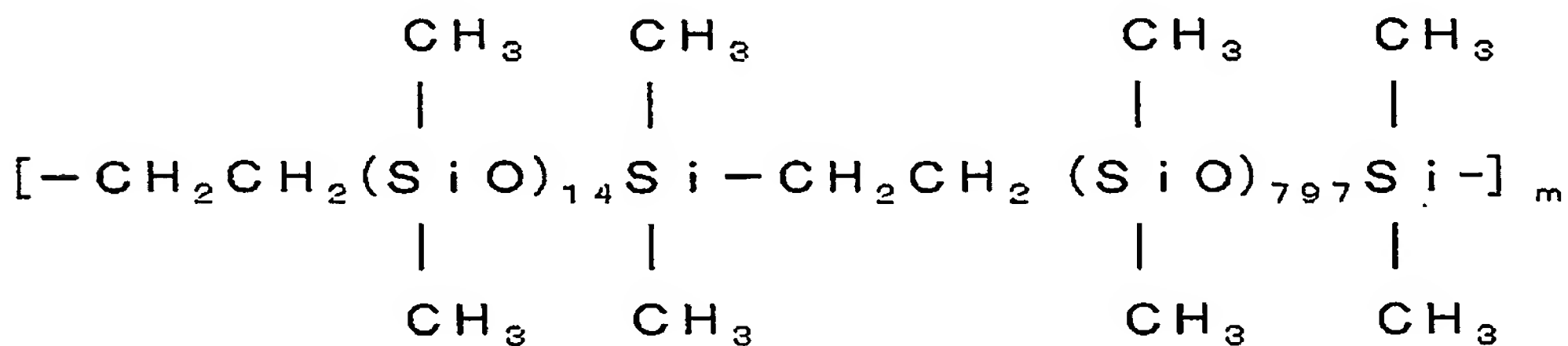
振動数: 0.01Hz

【0035】

[比較例2]

粘度5500 mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.088重量%)98重量部、粘度10 mPa・sの分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.16重量%)2重量部を混合し、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体を、上記のジオルガノポリシロキサンの合計重量に対して、白金金属が重量単位で5 ppmとなる量加えて均一に混合した。次いでこれを室温で1日間静置することにより付加重合させて、式:

【化8】



(mは7~8であった。)で示される、数平均分子量440,000のガム状の有機ケイ素重合体を調製した。

この有機ケイ素重合体100gと粘度10 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン80gを225ミリリットルビンに投入してペイントシェーカーで8時間混合したが、ガム状の有機ケイ素重合体がジメチルポリシロキサンオイルに溶解せず、均一に混合することができなかった。

【0036】

[比較例3]

比較例2で調製した、数平均分子量440,000のガム状の有機ケイ素重合体1gに、粘度10 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン80gを加えて混合した。次いでこの混合物100重量部に、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=14.5)3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=8.0)4.7重量部と水10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水80重量部を配合してエマルジョンを調製した。このエマルジョンの平均粒径、水分散性、混合物の粘度と外観、有機ケイ素重合体の数平均分子量を測定した。その結果を表1に示した。

【0037】

[比較例4]

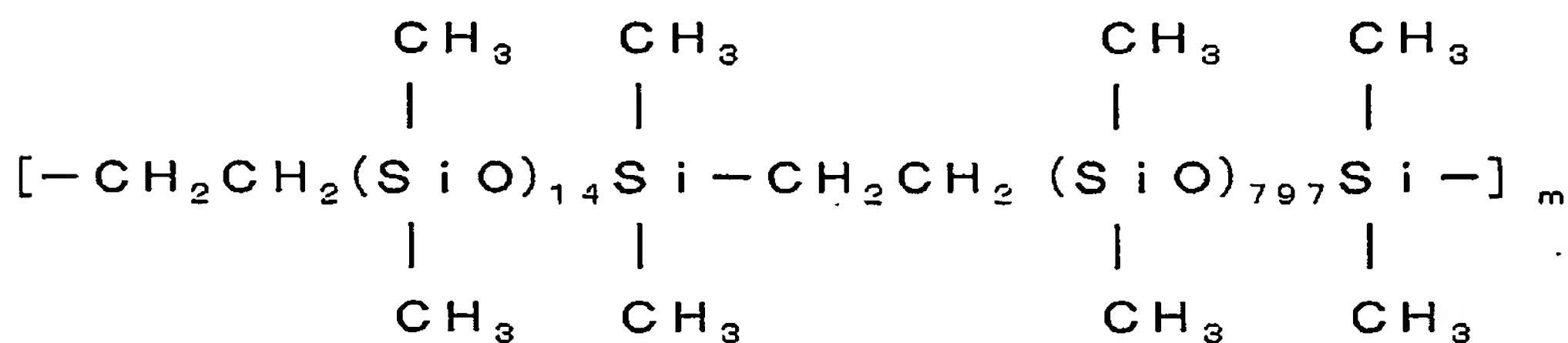
粘度100 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部に、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=14.5)3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基43重量%、テトラデシル基57重量%、HLB=8.0)4.7重量部と水10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水80重量部を配合してエマルジョンを調製した。このエマルジョンの平均粒径と水分散性を測定して、その結果を表1に示した。また、エマルジョン中のジメチルポリシロキサンの粘度および数平均分子量を上記と同様にして測定したところ、粘度は100 mPa・sであり、数平均分子量は7,000であった。

【実施例5】

【0038】

粘度 55000 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.088重量%) 19.6重量部、粘度 10 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.16重量%) 0.4重量部、デカメチルシクロペンタシロキサン(粘度 4 mPa・s) 80重量部を均一に混合した。この混合物の粘度は、33 mPa・s であった。次いでこの混合物に、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基 43重量%、テトラデシル基 57重量%、HLB=14.5) 3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基 43重量%、テトラデシル基 57重量%、HLB=8.0) 4.7重量部と水 10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水 80重量部を配合して乳化し、エマルジョンを調製した。次いでこのエマルジョンに、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の液状触媒エマルジョン(白金金属濃度 0.04重量%)を、上記エマルジョン中の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンと分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの合計重量に対して白金金属が重量単位で 5 ppm となる量加えて均一に混合した。このエマルジョンを室温で 1 日間静置することにより付加重合させて、式：

【化9】



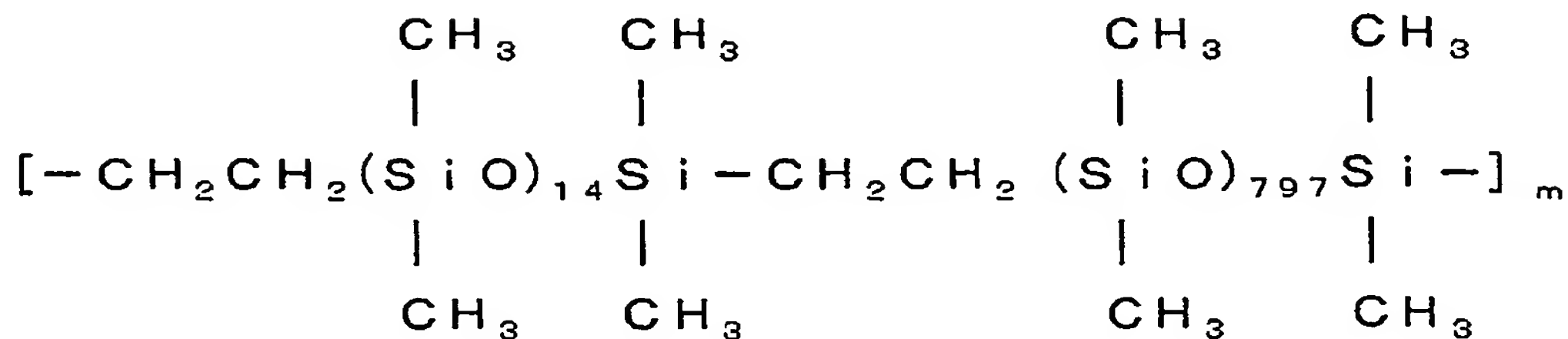
(mは5～6であった。)で示される有機ケイ素重合体と、デカメチルシクロペンタシロキサンの混合物が水中に乳化分散してなるエマルジョンを調製した。このエマルジョンの平均粒径、水分散性、混合物の粘度と外観、有機ケイ素重合体の数平均分子量を測定した。その結果を表1に示した。

【実施例6】

【0039】

粘度 55000 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.088重量%) 19.6重量部、粘度 10 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.16重量%) 0.4重量部、粘度 30000 mPa・s の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 20重量部を均一に混合した。この混合物の粘度は、33000 mPa・s であった。次いでこの混合物に、エチレンオキサイド(12モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基 43重量%、テトラデシル基 57重量%、HLB=14.5) 3.4重量部、エチレンオキサイド(3モル付加)の2級ドデシルエーテルと2級テトラデシルエーテルの混合物(ドデシル基 43重量%、テトラデシル基 57重量%、HLB=8.0) 4.7重量部と水 10重量部の混合物を加えて混合した後、さらに水 80重量部を配合して乳化し、エマルジョンを調製した。次いでこのエマルジョンに、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の液状触媒エマルジョン(白金金属濃度 0.04重量%)を、上記エマルジョン中の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンと分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの合計重量に対して白金金属が重量単位で 5 ppm となる量加えて均一に混合し

た。このエマルジョンを室温で1日間静置することにより付加重合させて、式：
【化10】



(mは6～7であった。)で示される有機ケイ素重合体と、粘度30000mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの混合物が水中に乳化分散してなるエマルジョンを調製した。このエマルジョンの平均粒径、水分散性、混合物の粘度と外観、有機ケイ素重合体の数平均分子量を測定した。その結果を表1に示した。

【0040】

【表1】

	平均粒径 (μm)	水分散性	混合物の粘度 (mPa・s)	混合物の 外観	有機ケイ素重合体 の数平均分子量
実施例1	0.5	○	16000	均一	380000
実施例2	0.6	○	42000	均一	400000
実施例3	0.5	○	1200	均一	310000
実施例4	0.5	○	250	均一	8800
実施例5	0.5	○	6000	均一	340000
実施例6	2.9	○	900000	均一	450000
比較例1	1.2	○	混合物では ない	—	620000
比較例3	2.8	×	14	均一	440000
比較例4	0.5	△	混合物では ない	—	有機ケイ素重合体 ではない

【実施例7】

【0041】

実施例1～4で得られたエマルジョンを2滴、手の甲に落として、指でこすりつけた。水分が蒸発した後の滑り性とベタツキ感を以下のように評価した。結果を表2に示した。

【滑り性】

○：指への抵抗が少なく、すべすべした感触であった。

△：滑り性はあるがやや重い感触であった。

×

【ベタツキ感】

○：指をゆっくり手の甲から離したときの抵抗感が全く無かった。

△：指をゆっくり手の甲から離したときにややベタツキを感じた。

×：指をゆっくり手の甲から離したときのベタツキが大きかった。

【0042】

〔比較例5〕

比較例1, 3, 4で得られたエマルジョンの滑り性とベタツキ感を実施例7と同様にして評価した。その結果を表2に示した。

【実施例8】

【0043】

実施例1～4で得られたエマルジョンを、有機ケイ素重合体とオイルの混合物の濃度が0.2重量%になるように水で希釈した。一方、毛髪束5gを1重量%のポリオキシラウリル硫酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、流水ですすぎ、25℃で12時間乾燥した。この毛髪束を、前記のエマルジョンの水溶液500gに30秒間浸漬させた。水切り後キムタオルでふき取り、重量を測定して、付着率(%)を計算した。

また、このように浸漬処理した毛髪束についてパネラー5人による感触評価を行った。滑らかさおよびしっとり感について、3人以上が認めた場合を○とし、3人以上が滑らかさやしっとり感が無いと判断した場合を×とし、どちらにも該当しない場合を△とした。これらの結果を表2に示した。

【0044】

〔比較例6〕

比較例1, 3, 4で得られたエマルジョンについて、実施例8と同様にして毛髪束を処理して、その付着量、滑らかさおよびしっとり感を評価した。その結果を表2に示した。

【0045】

【表2】

	実施例7および実施例8				比較例5および比較例6		
	実施例1 で得た エマルジョン	実施例2 で得た エマルジョン	実施例3 で得た エマルジョン	実施例4 で得た エマルジョン	比較例1 で得た エマルジョン	比較例3 で得た エマルジョン	比較例4 で得た エマルジョン
皮膚の 滑り性	○	○	○	○	○	△	△
皮膚の ベタツキ感	○	○	○	△	×	△	△
毛髪への 付着率	0.06%	0.06%	0.07%	0.07%	0.03%	0.02%	0.03%
毛髪の しっとり感	○	○	○	○	△	×	×
毛髪の 滑らかさ	○	○	○	△	△	×	△

【実施例9】

【0046】

グリセリン、1.0重量%カルボキシビニルポリマー水溶液および水をホモディスパーにより混合した後、50%水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHが6.5となるように調整した。次いでこれに、エタノール、実施例2, 5, 6で得られたエマルジョンをそれぞれ混合して、3種の化粧水A, B, Cを調製した。各成分の配合量(重量部)は表3に示した通りである。

このようにして得られた化粧水A～Cの使用時の感触(滑らかさ、すべすべ感)について、パネラー10人による官能試験を行った。パネラーの前腕内側に面積13.2cm²の円を描き、ディスペンサーを用いて円内にサンプルを20μlのせ、水分がなくなるま

で、円内に指で均一に塗布した。評価結果を表3に示した。

【評価基準】

○：滑らかさやすべすべ感が発現して感触が良好であると感じた人数が8人以上の場合

△：滑らかさやすべすべ感が発現して感触が良好であると感じた人数が4～7人の場合

×：滑らかさやすべすべ感が発現して感触が良好であると感じた人数が3人以下の場合

【0047】

【比較例7】

実施例9において、実施例2, 5, 6で得られたエマルジョンの代わりに比較例1, 3, 4で得られたエマルジョンを使用した以外は実施例9と同様にして、3種の化粧水D, E, Fを調製した。これらの使用時の感触を実施例9と同様に評価して、結果を表3に示した。

【0048】

【表3】

化粧水組成	実施例9			比較例7		
	A	B	C	D	E	F
グリセリン	8	8	8	8	8	8
カルボキシルニル ポリマー水溶液	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水	68.8	68.8	68.8	68.8	68.8	68.8
エタノール	3	3	3	3	3	3
実施例2のエマルジョン	20	—	—	—	—	—
実施例5のエマルジョン	—	20	—	—	—	—
実施例6のエマルジョン	—	—	20	—	—	—
比較例1のエマルジョン	—	—	—	20	—	—
比較例3のエマルジョン	—	—	—	—	20	—
比較例4のエマルジョン	—	—	—	—	—	20
水酸化ナトリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量
感触評価結果	○	○	○	×	△	△

【実施例10】

【0049】

陽イオン変性セルロースエーテルを細かくすりつぶした後、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミドを加えて混合し、さらに25%アルキルエーテル硫酸ナトリウム水溶液、サリチル酸ナトリウムおよび水を加えて攪拌しながら85℃で2時間加熱した。冷却後、実施例2, 6で得られたエマルジョンをそれぞれ混合して、2種のシャンプーA, Bを調製した。各成分の配合量（重量部）は表4に示した通りである。

一方、毛髪束 5 g を 1 重量% のポリオキシラウリル硫酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、流水ですすぎ、25℃で12時間乾燥して毛髪束の前処理を行った。次に、この毛髪束に前記で得られたシャンプー A, B 各 1 cc を塗布し、1 分間指で梳かすように洗った後、1 分間流水ですすいだ。水切り後、キムタオルで軽く水分をふき取り、25℃で12時間乾燥して毛髪束を処理した。このように処理した毛髪束について、パネラー 10 人による感触評価（滑らかさ、しっとり感）を行った。評価結果を表 4 に示した。

【評価基準】

○：滑らかさやしっとり感が認められ、感触が良好であると感じた人数が 8 人以上の場合

△：滑らかさやしっとり感が認められ、感触が良好であると感じた人数が 4～7 人の場合

×：滑らかさやしっとり感が認められ、感触が良好であると感じた人数が 3 人以下の場合

【0050】

【比較例 8】

実施例 10 において、実施例 2, 6 で得られたエマルジョンの代わりに比較例 1, 3, 4 で得られたエマルジョンを使用した以外は実施例 10 と同様にして 3 種のシャンプー C, D, E を調製した。得られたシャンプーについて、実施例 10 と同様にして毛髪束を処理し、その評価結果を表 4 に示した。

【0051】

【表 4】

シャンプー組成	実施例 10		比較例 8		
	A	B	C	D	E
25%アルキルエーテル 硫酸ナトリウム水溶液	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0
ヤシ油脂肪酸 ジエタノールアミド	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
陽イオン変性 セルロースエーテル	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
実施例 2 のエマルジョン	2.0	—	—	—	—
実施例 6 のエマルジョン	—	2.0	—	—	—
比較例 1 のエマルジョン	—	—	2.0	—	—
比較例 3 のエマルジョン	—	—	—	2.0	—
比較例 4 のエマルジョン	—	—	—	—	2.0
サリチル酸ナトリウム	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3
感触評価結果	○	○	△	×	×

【実施例 11】

【0052】

実施例 1, 2, 6 で得られたエマルジョンを、有機ケイ素重合体とオイルの混合物の濃

度が0.2重量%になるようにそれぞれ水で希釈した。一方、毛髪束5gを1重量%のポリオキシラウリル硫酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、流水ですすぎ、25℃で12時間乾燥した。この毛髪束を、前記で得たエマルジョンの水溶液500gに30秒間浸漬させた。水切り後の重量が一定になるようにキムタオルで軽く水分をふき取り、25℃で12時間乾燥した。このように処理した毛髪束について、蛍光X線分析装置〔(株)リガク製；3270〕によるシリコン付着量の測定を行った。その結果を表5に記した。

また、このようにして浸漬処理した毛髪束の内、実施例6で得られたエマルジョンの水溶液で処理した毛髪の表面状態を、走査電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分析装置〔日本電子(株)製；JSM-5800LV/JED2100〕を用いて観察したところ、シリコンは均一に塗布されており、シリコン粒子の付着は認められなかった(図1)。

これらの結果と実施例10の感触評価結果から、毛髪への付着性が良好であり、毛髪表面に均一に塗布されていることが、毛髪の手触りや滑らかさといった感触の向上に対して非常に効果的であることが判明した。

【0053】

〔比較例9〕

比較例1, 3, 4で得られたエマルジョンについて、実施例11と同様にして水溶液を調製して毛髪束を処理した。そのシリコン付着量を実施例11と同様に測定して、結果を表5に示した。

さらに、比較例1で得られたエマルジョンの水溶液で処理した毛髪の表面状態を、実施例11と同様にして観察したところ、シリコン粒子が毛髪表面に付着していた(図2)。このような粒子状態での付着は、シリコンの付着量が少なく、かつ均一性に欠けるため、毛髪の感触向上効果は不十分であった。

【0054】

【表5】

	実施例11			比較例9		
	実施例1 で得た エマルジョン	実施例2 で得た エマルジョン	実施例6 で得た エマルジョン	比較例1 で得た エマルジョン	比較例3 で得た エマルジョン	比較例4 で得た エマルジョン
毛髪への シリコン付着量 (wt%)	0.10	0.12	0.14	0.07	0.07	0.04

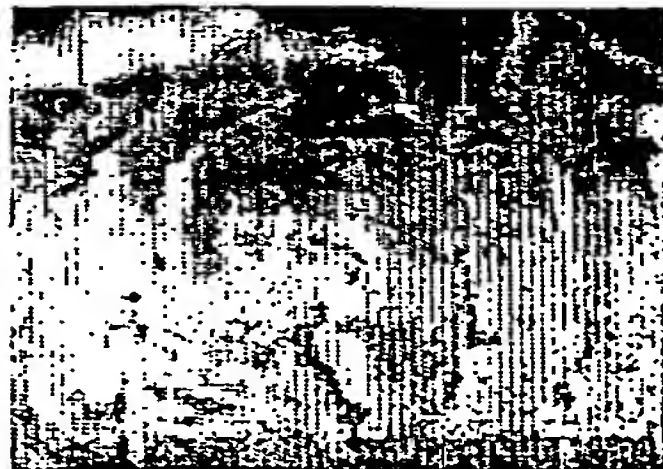
【図面の簡単な説明】

【0055】

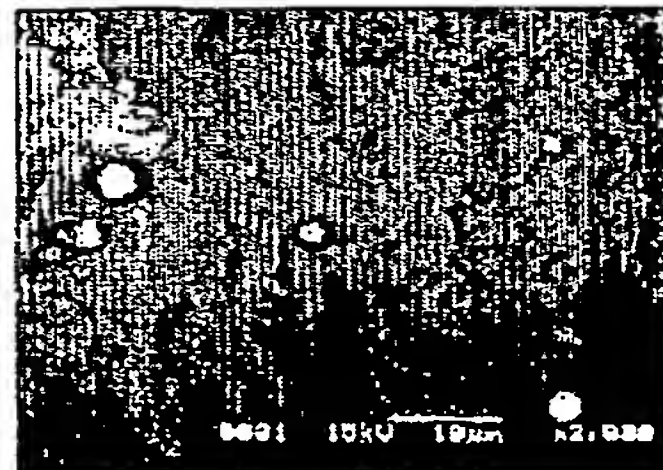
【図1】図1は、実施例11において、実施例6のエマルジョンの水溶液で処理した毛髪の表面状態を撮影した走査電子顕微鏡写真である。

【図2】図2は、比較例9において、比較例1のエマルジョンの水溶液で処理した毛髪の表面状態を撮影した走査電子顕微鏡写真である。

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 潤滑性に優れ、分散性や付着性が良好である有機ケイ素重合体とオイルの混合物の水系エマルジョン、その製造方法、および、皮膚や毛髪に滑らかさやしっとり感などの優れた特性を付与し得る化粧料を提供する。

【解決手段】 (A) 主鎖がジオルガノシロキサン単位とアルキレン単位から構成される直鎖状の有機ケイ素重合体と、(B) 室温で液状のオイルからなる混合物が、水中に乳化してなることを特徴とする水系エマルジョン、(a) 分子鎖両末端のみにケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンと、(b) 分子鎖両末端のみにケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンまたはジオレフィンと、(c) ヒドロシリル化反応性基を含有しない室温で液状のオイルとの混合物が水中に乳化した状態で、(a) 成分と (b) 成分を (d) ヒドロシリル化反応用触媒により付加重合させることを特徴とする水系エマルジョンの製造方法、該エマルジョンを配合してなる化粧料。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 9 1 0 1 4
受付番号	5 0 3 0 1 3 2 6 6 5 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 8 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 8月11日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 2 9 1 0 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 0 0 7 7]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 6 年 1 0 月 1 4 日

[変 更 理 由]

住 所 変 更

住 所

東 京 都 千 代 田 区 丸 の 内 一 丁 目 1 番 3 号

氏 名

東 レ ・ ダ ウ コ ー ニ ン グ ・ シ リ コ ー ン 株 式 会 社